

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-1600
(P2003-1600A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード(参考)
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 G 0 4 6
3/00		3/00	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-66141(P2002-66141)

(22) 出願日 平成14年3月11日(2002.3.11)

(31) 優先権主張番号 特願2001-119579(P2001-119579)

(32) 優先日 平成13年4月16日(2001.4.16)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年9月11日
(社) 応用物理学会発行の「2001年(平成13年)秋季第
62回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第3分冊」に
発表

(71) 出願人 391012327
東京大学長
東京都文京区本郷7丁目3番1号

(72) 発明者 宮澤 薫一
東京都文京区小石川3-22-6-306

(72) 発明者 桑原 誠
東京都中野区上高田4-8 上高田第2住
宅1-706

(74) 代理人 100072051
弁理士 杉村 興作 (外1名)

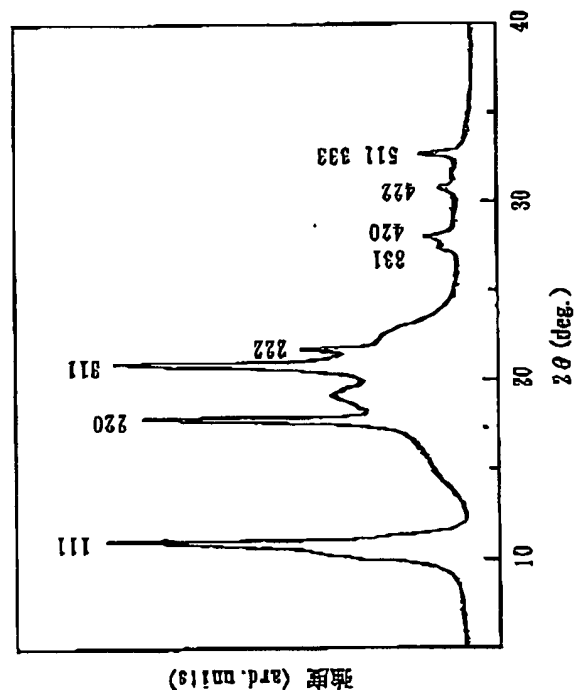
Fターム(参考) 4G046 CA00 CB01 CC10

(54) 【発明の名称】 炭素細線及び炭素細線の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フラーレンを構成要素とする新規な炭素細線を得る。

【解決手段】 滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶であることを特徴とする炭素細線を提供する。この炭素細線は、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び(3) 前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む方法により製造することができる。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2003-1600

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレンを構成要素とする炭素細線であって、前記炭素細線が滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶からなることを特徴とする炭素細線。

【請求項2】 前記針状結晶が中空部を有する請求項1記載の炭素細線。

【請求項3】 前記針状結晶がフラーレンの薄板積層体又は同心円殻からなる請求項1記載の炭素細線。

【請求項4】 前記針状結晶が不純物を含んでいる請求項1～3のいずれか一項記載の炭素細線。

【請求項5】 フラーレンを構成要素とする炭素細線であって、前記炭素細線が分岐を有するフラーレンの針状結晶からなることを特徴とする炭素細線。

【請求項6】 前記針状結晶が針状単結晶である請求項1～5のいずれか一項記載の炭素細線。

【請求項7】 フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、

(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを混合する工程、

(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び(3) 前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程

を含むことを特徴とする炭素細線の製造方法。

【請求項8】 フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、

(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを混合する工程、及び(2) 前記溶液と前記第2溶媒とを超音波処理し、炭素細線を析出させる工程を含むことを特徴とする炭素細線の製造方法。

【請求項9】 前記第1溶媒がフラーレンの良溶媒であり、前記第2溶媒がフラーレンの貧溶媒である請求項7又は8記載の炭素細線の製造方法。

【請求項10】 前記第1溶媒が非極性溶媒であり、前記第2溶媒が極性溶媒である請求項7～9のいずれか一項記載の炭素細線の製造方法。

【請求項11】 前記第1溶媒が炭化水素系溶媒である請求項7～10のいずれか一項記載の炭素細線の製造方法。

【請求項12】 前記炭化水素系溶媒が、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ペンタン、及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の物質からなる請求項11記載の炭素細線の製造方法。

【請求項13】 前記第2溶媒がアルコール系溶媒である請求項7～12のいずれか一項記載の炭素細線の製造方法。

【請求項14】 前記アルコール系溶媒が、ペンタノー

2

ル、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール、及び多価アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコールからなる請求項13記載の炭素細線の製造方法。

【請求項15】 前記第1工程で、金属触媒又は金属酸化物触媒を添加する請求項7～14のいずれか一項記載の炭素細線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラーレンを構成要素とする炭素材料、特に、炭素細線及び炭素細線の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 C_{60} は、代表的なフラーレンである。この C_{60} から構成される針状物質は、 C_{60} のトルエン溶液から得られることが知られている(S. Ogawa, H. Furusawa, T. Watanabe, and H. Yamamoto, "Observation of condensed structure of C_{60} assembled from solution" Journal of Physics and Chemistry of Solids 61(2000)1047-1050参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、かかる文献は、 C_{60} のトルエン溶液から C_{60} を析出させ、かかる針状物質を得ることを記載しているのみである。また、かかる文献は、6月かけて20mmほどに、極めてゆっくりと、針状物質を成長させる技術を記載しているに過ぎない。かかる文献記載の方法は、 C_{60} の針状物質の成長速度が小さ過ぎ、極めて長時間を要する。

【0004】このように、フラーレンを構成要素とする1次元物質、特に、針状炭素材料を作製する場合、実用上十分な成長速度が得られない難点がある。

【0005】また、かかる従来の C_{60} の針状物質は、トルエンのみを溶媒とする C_{60} の溶液から析出させて得られる。かかる針状物質は非晶質であることが記載されている(前記文献参照)。

【0006】特開平10-1306号公報明細書には、フラーレン単量体の溶液にフラーレンの貧溶媒を添加することによって得られる会合体が記載されている。

【0007】しかし、かかる会合体はフラーレン単量体がファンデルワールス力で会合したもので、結晶ではなく、しかも粒状物質である。

【0008】また、 C_{60} 針状物質は、95重量%ヘキサン-5重量%ベンゼンに C_{60} を溶解した溶液及び同様の組成の溶液を室温から80℃の間で蒸発して得られることが知られている(Y. Yosida, Jpn. J. Appl. Phys. 1992; 31: L505, "Scanning electron microscope images of C_{60} whiskers")。

【0009】しかし、その針状結晶は極めて粗い表面を有し、滑らかな表面を持つフラーレンの針状結晶とは明

(3)

特開2003-1600

らかに異なっている。また、その針状結晶は論文の走査電子顕微鏡写真から多結晶体であることが明らかである。

【0010】マイクロセンサーアセンブリーやマイクロマシン等、超小型デバイスの電気駆動機構には、電気を供給するための導電性細線が必要である。金属細線は結晶化によって結晶粒界が形成されるため、粒界部への不純物偏析による電気抵抗の増大、粒界部における破断、粒界部における表面粗さの増大が本質的な問題として存在している。

【0011】また、金属細線の先端形状は金属結晶の晶癖によって定まるので、先端がナノメートルサイズの曲率を持った真球に近い構造を得ることは困難である。

【0012】さらに、金属細線は、その表面に特定の官能基を結合させて化学的に修飾した構造を作り、高次構造を形成させることも難しい。

【0013】本発明の課題は、フラーレンを構成要素とする新規な炭素細線を得ることである。また、本発明の他の課題は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を、フラーレンの溶液から高速で作製することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の第1発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線であって、滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶からなることを特徴とする炭素細線に係るものである。

【0015】また、本発明の第2発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線であって、前記炭素細線が分岐を有するフラーレンの針状結晶からなることを特徴とする炭素細線に係るものである。

【0016】さらに、本発明の第3発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び(3) 前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含むことを特徴とする炭素細線の製造方法に係るものである。

【0017】また、本発明の第4発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、及び(2) 前記溶液と前記第2溶媒とを超音波処理し、炭素細線を析出させる工程を含むことを特徴とする炭素細線の製造方法に係るものである。

【0018】本発明は、フラーレンを溶解している溶液に、フラーレンを溶解している溶媒とは異なる種類の溶媒を添加することで、かかる溶液から、晶癖を有する針金状のフラーレン（フラーレンワイヤ）の単結晶が析出するという知見に基づくものである。

【0019】また、本発明は、上記知見に基づく本発明

省の更なる研究により、フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせ、前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成して、前記溶液から析出させて得られる炭素材料が、従来には見られない滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶であることを突き止め、本発明に到達した。

【0020】本発明では、「ワイヤ」を「細線」の意味で使用し、「炭素を構成要素とするワイヤ」を「炭素細線」の意味で使用する。炭素細線には、フラーレンを構成要素とする針状結晶（針状単結晶及び針状多結晶を含む。）が含まれる。

【0021】フラーレンを構成要素とする針状結晶の炭素細線を、「フラーレンワイヤ」又は「フラーレンウィスカー（FW）」と称する。なお、フラーレンワイヤは主として晶癖を有する針金状のフラーレンの単結晶を含むものの意味で使用し、フラーレンウィスカーは、晶癖を有する針金状のフラーレンの単結晶、及びフラーレンの針状単結晶及び針状多結晶を含むものの意味で使用する。

【0022】本発明の第1発明は、滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶からなる炭素細線に係るものである。

【0023】本発明では、フラーレンには、 C_{60} 及び C_{70} 以上の全ての高次フラーレンが含まれる。また、フラーレンの針状結晶には、針状単結晶及び針状多結晶が含まれる。

【0024】本発明にかかる滑らかな表面は、フラーレンの針状結晶自体が有する晶癖の一種である。一般に、晶癖とは、結晶の大きさと形状の特徴をいう。

【0025】本発明にかかるフラーレンの針状結晶は、結晶学的同価な面の発達程度によって変わる、針状の結晶形を取っている。

【0026】本発明にかかる針状とは、1nm以上の外径、1 μ m以上の長さ、及び2以上の長さとの比（アスペクト比）を有する形状をいう。

【0027】滑らかな表面という晶癖を有するフラーレンの針状結晶は、本発明で初めて見出された。

【0028】本発明の第1発明によれば、フラーレンを構成要素とする炭素細線は、表面が滑らかなフラーレンの針状結晶であるので、表面粗さの点において、従来の金属細線等における問題点が解消し、低摩擦係数である点において、マイクロマシン等の摺動部への応用が可能となる。

【0029】本発明の第2発明は、分岐を有するフラーレンの針状結晶からなる炭素細線に係るものである。

【0030】分岐を有するフラーレンの針状結晶は、本発明で初めて見出された。

【0031】本発明の第2発明によれば、フラーレンを構成要素とする炭素細線は、分岐を有するフラーレンの

5

針状結晶であるので、かかる炭素細線の導電性回路等としての利用が可能となる。

【0032】本発明の第3発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線、特に、滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶を製造することができる方法に係るものである。

【0033】本発明の第3発明では、第1溶媒は、原料となるフラーレンを溶解して溶液を形成している。かかる第1溶媒は、フラーレンを溶解する溶媒系からなる。

【0034】また、本発明の第3発明では、フラーレンの溶液に、第2溶媒を添加する。第2溶媒は、フラーレンを溶解している第1溶媒とは異なる種類の溶媒系であり、第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな溶媒系からなる。

【0035】かかる第2溶媒は、フラーレンの溶液から、フラーレンを構成要素とする炭素細線を析出させる働きをする。

【0036】本発明の第3発明では、フラーレンを構成要素とする炭素細線は、フラーレンの溶液と第2溶媒とを合わせ、フラーレンの溶液と第2溶媒との間の液-液界面を形成することによって、フラーレンの溶液から析出する。

【0037】かかる炭素細線は、第1溶媒及び第2溶媒由来の物質が、分子間力による分子間結合、イオン結合及び共有結合からなる群より選ばれる少なくとも1種の結合によって、フラーレンと結合して形成されている。

【0038】本発明の第3発明によれば、所定の第1溶媒と異なる第2溶媒とを用いる液-液界面析出法により、フラーレンの溶液からフラーレンを構成要素とする炭素細線を容易に、かつ、10~400 $\mu\text{m}/\text{h}$ の速い成長速度で作製することができる。

【0039】また、本発明の第3発明によれば、第1溶媒及び第2溶媒由来の物質が、所定の化学結合及び分子間結合によってフラーレンと結合し、更に、フラーレン同士が分子間結合によって結合するので、純粋なフラーレン単体に比べ、著しく高い強度を有する炭素材料、特に、炭素細線を得ることができる。

【0040】本発明の第4発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線、特に、分岐を有するフラーレンの針状結晶を製造することができる方法に係るものである。

【0041】かかる第4発明は、第3発明と比較して、第2工程が異なる以外、第3発明と同様である。第4発明では、前記溶液と前記第2溶媒とを超音波処理し、炭素細線を析出させる。

【0042】本発明の第4発明によれば、第3発明と同様に、フラーレンを構成要素とする炭素細線、特に、分岐を有するフラーレンの針状結晶を容易に、かつ、速い成長速度で作製することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態を説明する。

(4)

特開2003-1600

6

本発明では、フラーレンを構成要素とする炭素材料には、炭素細線（フラーレンワイヤ又はフラーレンウィスカ（FW）を含む。）、かかる炭素細線を切断又は粉碎等の少なくとも一種の手段により所定の平均長さや平均粒度に調整した材料が含まれる。

【0044】（1）第1発明

本発明の第1発明には、フラーレンを構成要素とする炭素材料であって、晶癖を有し、針金状の形状を有する、フラーレンの単結晶からなる炭素材料が含まれる。

【0045】（1-1）フラーレンワイヤ

本発明にかかる針金状のフラーレンの単結晶は、晶癖を有する。本発明では、晶癖とは、結晶の大きさと形状の特徴をいう。

【0046】本発明にかかるフラーレンの単結晶は、結晶学的同価な面の発達程度によって変わる、針金状の結晶形を取っている。

【0047】本発明にかかる針状には、3 nm以上の外径、50 μm 以上の長さ、及び2以上の長さとの比（アスペクト比）を有する針金状の形状が含まれる。

【0048】フラーレンの単結晶であって、晶癖を有する針金状の単結晶は、本発明で初めて見出された。

【0049】本発明の第1発明によれば、フラーレンを構成要素とする炭素材料は、晶癖を有する針金状のフラーレンの単結晶であるので、フラーレン単体の粉末結晶に比べ強度が高く、異方性を有するので、優れた絶縁体もしくは導電体となり、また、高電圧を付与するか、電気伝導性を与える物質を添加することにより、優れた低次元伝導性を示すことが期待できる。

【0050】本発明では、かかる針金状の結晶は、外径が3 nm~1000 μm 、長さが50 μm ~20 mm及びアスペクト比が2~数百の形状で得ることができる。また、本発明では、針状の結晶は、外径が1 nm~1000 μm 、長さが1 μm ~20 mm及びアスペクト比が2~数千以上の形状で得ることができる。

【0051】本発明では、結晶のアスペクト比として2（六方晶で【0001】軸を成長方向とした場合に、結晶学的に許される最低の値1.63よりも大きい値）を最小限の値に設定できる。アスペクト比の最大値は、特に制限はないが、長さが2 cmで、直径が0.2 mmのワイヤの観察結果から、100、200、300等の数百以上のオーダーにすることができる。

【0052】かかる細長い形状の結晶は、方位配列の異方性や成長速度の異方性により生じると考えられる。

【0053】本発明者の研究によれば、かかる針金状の結晶は、フラーレンの面心立方晶を基本単位格子とし、フラーレン以外の物質がフラーレンの分子間隙に入り込んで形成された面心立方晶の歪み部分を有すると考えられた。

【0054】かかる面心立方晶の歪み部分は、菱面体晶等となって、方位配列の異方性を有する部分となり、菱

7

面体品の側面等に、フラーレンの結晶が成長していくと考えられた。

【0055】本発明にかかるフラーレンの針金状の結晶は、晶癖を有することができる。かかる晶癖は、結晶学的同様な面の発達程度によって、純粋なフラーレンの結晶（面心立方晶）とは異なり、種々の針金状の結晶形として現れる。

【0056】かかる晶癖は、例えば、針金状の結晶の断面等を観察することによって、六角形等として、明りように確認することができる。

【0057】フラーレンの結晶粉末を、ある範囲の高温・高圧で成形させると、フラーレンがポリマー化した菱面体品となって、晶癖面を呈する粉末になる可能性がある。かかる温度と圧力以上では、フラーレンの結晶粉末は、ガラス状炭素になったり、晶癖面を有するダイヤモンドになったりすると考えられる。

【0058】しかし、本発明者の研究では、銀のチューブにC₆₀を充填して、線引き加工してワイヤーにする作業をした場合、かかる晶癖は、フラーレンから得られる線状の炭素材料には観察されなかった。

【0059】本発明の第1発明には、かかる晶癖を有する針金状のフラーレンの単結晶が含まれる。かかる単結晶は、分子結合の異方性等により、針金状の形状を有することができる。

【0060】かかる針金状の単結晶は、粉末からなる炭素材料、非晶質の炭素材料及び塊状に成長した炭素材料に比べて、強度に優れ、絶縁性や導電異方性に優れる炭素材料となる。

【0061】本発明は、炭素材料に関するものである。家電産業、自動車産業、機械産業、宇宙航空産業等、幅広い産業上の利用分野を有し、これらの分野で応用することが可能である。

【0062】本発明の炭素材料は、強度を高く設定できるので、潤滑材、強誘電体ファイバー、分散強化材、半導体の分野で好適に用いることができる。

【0063】適用できる製品には、強誘電性セラミックス・ポリマー、圧電素子、自己潤滑性セラミックス・ポリマー、絶縁材料、半導体材料等がある。

【0064】本発明の炭素材料は、高圧ホットプレスによってポリマー化させた物質（ポリマー化フラーレンワイヤ）や、高圧でセラミックスとともにホットプレスすることにより、ポリマー化フラーレンワイヤセラミックス複合体の作製が可能である。

【0065】（1-2）フラーレンウィスカー
本発明では、フラーレンウィスカーを、上述のフラーレンワイヤを含むフラーレンの針状結晶の総称として使用する。

【0066】本発明にかかるフラーレンウィスカーは、先端がナノメートルサイズの曲率を持った真球に近い構造をとることができる。

(5)

特開2003-1600

8

【0067】本発明にかかるFWは、外径の太いものが多結晶体で得られることが多い。かかる多結晶体のFWは、単結晶体のFWが数本束になった構造を有することができる。

【0068】（1-3）フラーレンナノウィスカー
本発明にかかるFWの中で、特に、サブミクロンサイズ以下の外径を有する単結晶性炭素細線を、フラーレンナノウィスカー（FNW）と呼ぶ。フラーレンウィスカーの長さは、その外径の数倍から数10ミリメートルの大きさの範囲まで存在する。フラーレンナノウィスカーと言う言葉は、今まで、本発明者以外に用いたものはない。

【0069】本発明にかかるFNWは、サブミクロンサイズの外径を有するフラーレン（C₆₀、C₇₀、その他）の針状結晶である。さらに、FNWは、今までの研究では、全て単結晶からなるものであって、成長軸はフラーレン分子の最密充填方向である。

【0070】カーボン繊維は、有機高分子繊維を800～3000℃の高温で加熱処理することによって得るものか、又は、ピッチから紡糸して熱処理して得るものであって、フラーレンを構成単位とするものではない。

【0071】本発明にかかるFW及びFNWは、フラーレンの針状結晶であり、その対称性が空間群によって規定される3次元的な周期構造を有する。しかるに、フラーレンの多量体や集合体（特開平10-1306号公報明細書参照）は結晶ではないので、FW及びFNWは、フラーレン多量体及び集合体と明らかに結晶学的に区別できる。

【0072】カーボンナノチューブは、グラファイトシートを円筒状に丸めた構造を有する物質であるので、フラーレン分子から構成されるFW及びFNWとは全く異なった物質である。

【0073】フラーレンは摩擦係数が小さく、しかも、FNWには結晶粒界が存在しないため、表面粗さは原子レベルで極めて小さくできる。

【0074】また、FNWは、摩擦係数の低い滑らかな表面を持つため、軽い導電性細線としての利用が可能になり、軽量化と表面粗さの点において、従来の金属細線における問題点が解消する。さらに、FNWはアルカリ金属元素を添加することによって超伝導体となる可能性を有している。

【0075】また、FNWは、表面がC₆₀などのフラーレン分子で覆われているため、共有結合を生じる有機物分子でFNW表面を修飾することが可能となる。これは、従来の金属細線では不可能であった。

【0076】本発明によるFNWは、電子機器産業、機械産業、航空宇宙産業等の広い分野において適用できる。また、FNWは有機物質と化学結合を作り、試薬としての利用もできるので、薬品工業においても利用可能である。

(6)

特開2003-1600

9

【0077】FNWは半導体であるので、低次元半導体、量子細線として、半導体産業においても利用可能である。FNWを規則正しく配列させることによって新規なフォトニック結晶を作ることが可能となるので、光デバイス産業においても使用することが可能である。

【0078】フラーレンは優れた水素吸蔵物質であり、FNWを水素貯蔵装置用素材として使うことができるので、エネルギー産業においても利用可能である。

【0079】 C_{60} 分子は優れた電界放射材料となることが分かっているので、 C_{60} によるFNW (C_{60} NW) はプラズマディスプレイ等のフィールドエミッター素子として利用することが可能である。

【0080】 C_{60} から構成されるFNWの先端は、ナノメートルサイズの曲率半径を有する真球構造であるので、極めて滑らかな先端形状を有しており、触針式表面形状測定装置のプロブとして利用することができる。また、 C_{60} NWは導電性であるので、走査トンネル電子顕微鏡用のプロブとして使用することができる。

【0081】 C_{60} 結晶はアルカリ金属をドーブすることによって超伝導体となるので、 C_{60} NWは超伝導細線としても利用可能である。

【0082】高密度プリント配線板や集積回路における導電体としての利用は、機器の軽量化に役立つ。

【0083】FNWは化学的に修飾することが可能であるため、有機分子と複合させることができ、フォトレジスト等の強化材料として利用できる。

【0084】FNWは導電性と直線性、低摩擦特性に優れるので、マイクロマシン用の摺動部材としての利用も可能である。

【0085】さらに、 C_{60} NW中には格子転位が導入されており、塑性変形が可能となるので、コイルのように自由な形に変形させ得る。

【0086】また、 C_{60} NWの直径が大きいたまは絶縁体であるが、直径が小さくなると抵抗率が低下するので、新規な半導体材料として利用することも可能である。

【0087】(1-4) C_{70} フラーレンウィスカー
本発明では、 C_{70} のフラーレンを構成要素とする C_{70} 針状結晶からなる炭素細線が好ましい。

【0088】かかる針状結晶は、結晶性が高く、格子欠陥密度が小さい。また、かかる針状結晶は、良導体となり、特に、針状半結晶はトランジスタ用の炭素細線やフィールドエミッション素子として極めて優れる。 C_{70} ウィスカーは薄板が積層した構造であるため、しなやかに変形する。また、高温超伝導体となることが期待できる。 C_{70} ウィスカーは表面が平滑であり、摩擦係数が極めて小さいので、マイクロマシンの摺動部材として有用である。 C_{70} ウィスカーは高い空隙率を有するので、不純物元素の高濃度添加や高い触媒作用が期待できる。

10

【0089】(1-5) 中空部

本発明では、フラーレンの針状結晶は中空部を有することができる。かかる中空部の形状及び形成部分等には特に制限はない。中空部は、かかる針状結晶の中心部及び先端部の少なくとも一方に形成することができる。中空部は針状多結晶体に限られず、針状単結晶体にも形成される。

【0090】中空部は、複数本のフラーレンの針状結晶が束になり中心部分に形成されることがある。また、中空部は、フラーレン単結晶ウィスカーの中心部に形成されることがある。さらに、本発明者の研究によれば、中空部は、フラーレンの針状結晶の同心円殻、すなわちコアシェル構造からなることがあると思われる。かかる同心円殻は、例えば、フラーレンの針状結晶が同心円状に取り巻いて中空部を形成する。

【0091】中空部を有する中空の針状結晶は、空間充填率の低いフラーレンの針状結晶となり、また、表面積も大きくなる。かかる針状結晶の炭素細線は、触媒や導波路として有用である。

【0092】また、かかる針状結晶は、比強度が高くなり、可とう性を示す炭素細線として有用である。さらに、かかる針状結晶は、中空部に液体金属を導入することで難なく電極を形成し、ダイオードとして利用することができる。また、中空部に触媒元素等を導入して、高い触媒活性を与えることができる。

【0093】(1-6) 薄板積層体

本発明では、フラーレンの針状結晶はフラーレンの薄板が積層されている薄板積層体からなることができる。

【0094】かかるフラーレンの薄板は、厚さ及び形状等特に制限されない。例えば、1~50nmの厚さのスラブ状のフラーレン針状結晶が、1~100枚重ね合わされて形成される。1枚の薄い薄板と1枚の厚い薄板との組合せが、1~100組重ね合わされて形成されることもある。

【0095】かかる薄板積層体からなる炭素細線は、物理的及び化学的手段を用いて層構造の一部を剥離させることによって、分岐させることができる。また、炭素細線同士を物理的及び化学的方法によって接合させることにより、分岐した構造を持つ炭素細線を作製することができる。

【0096】(1-7) 不純物

本発明では、フラーレンの針状結晶に不純物を含ませることができる。かかる不純物としては、ヨウ素や臭素等のハロゲン、アルカリ金属、シウ化メチル等が挙げられる。

【0097】かかる不純物を含むフラーレンの針状結晶は、その物性を著しく改良することができる。例えば、フラーレンの針状結晶は、ヨウ素により低溫強磁性体化し、アルカリ金属により超伝導体化する。

【0098】フラーレンの針状結晶に不純物をドーブす

(7)

特開2003-1600

11

るには、種々の方法を用いることができる。例えば、本発明の方法により、結晶の溶液中での成長過程に不純物を混入し、フラーレンの結晶成長と共に不純物をドーブすることができる。

【0099】また、フラーレンの結晶を得た後、この結晶を不純物を含む環境、例えば、ガス又は溶液に曝すことによって容易に不純物をドーブすることができる。

【0100】(2) 第2発明

本発明の第2発明は、分岐を有するフラーレンの針状結晶からなる炭素細線に係るものである。

【0101】本発明では、分岐は枝分かれを意味する。例えば、フラーレンの針状結晶に幹と分枝とが存在する状態を意味する。

【0102】かかる分岐は、ある方向性をもった幹を有する針状結晶がその方向と一致しない別々の2つの方向に枝分かれしているものや、1つの枝分かれのみが幹から枝分かれしているものを含む。

【0103】第2発明の炭素細線は、分岐を有するフラーレンの針状結晶からなるので、分岐に合わせた回路設計が可能となる。

【0104】(3) 第3発明

本発明の第3発明は、フラーレンから形成されるマイクロサイズからナノメートルサイズの太さの結晶性炭素細線を得ることを可能とする。

【0105】本発明の第3発明では、フラーレンを構成要素とする炭素材料を得るにあたり、フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液に、第2溶媒を添加し、前記溶液から炭素材料を析出させることができる。

【0106】また、本発明では、かかる方法により、フラーレンを構成要素とする炭素材料であって、前記炭素材料がフラーレンの単結晶であり、前記単結晶が晶癖を有する針金状であることを特徴とする炭素材料を含む、滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶であることを特徴とする炭素細線を得ることができる。

【0107】本発明では、フラーレンを構成要素とする炭素材料を得るにあたり、第1溶媒を含有するフラーレンの溶液に、第2溶媒を添加し、フラーレンの溶液から炭素材料を析出させることができる。

【0108】また、本発明では、第2溶媒に、第1溶媒を含有するフラーレンの溶液を添加し、フラーレンの溶液から炭素材料を析出させることができる。

【0109】(3-1) 原料

本発明では、原料としてのフラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{80} 等の種々のフラーレンを用いることができる。

【0110】(3-2) 第1溶媒

本発明にかかる第1溶媒は、フラーレンを溶解する溶媒系からなればよい。かかる溶媒系は、1種類の溶媒の単独、又は2種類以上の溶媒の混合溶媒で形成することができる。

12

【0111】かかる第1溶媒は、フラーレンの良溶媒等からなる良溶媒系を用いることができる。かかる良溶媒系は、フラーレンを溶かす能力が大きい溶媒系である。

【0112】本発明にかかる良溶媒としては、非極性溶媒を用いることができる。かかる非極性溶媒としては、炭化水素系溶媒を用いることができる。

【0113】本発明にかかる第1溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ペンタン、及びこれらの誘導体（ベンゾニトリル等）からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素等の物質からなる炭化水素系溶媒を好適に用いることができる。

【0114】特に好ましくは、第1溶媒は、トルエン、ベンゼン、及びヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素からなる溶媒である。かかる溶媒は、フラーレンの溶解度が高い。

【0115】(3-3) フラーレン溶液

本発明にかかるフラーレンの溶液は、フラーレンが溶解している溶液であればよい。かかる溶液としては、飽和溶液及び未飽和溶液のいずれの溶液をも用いることができる。

【0116】かかるフラーレンの溶液は、フラーレンの飽和溶液を用いるのが好ましい。かかる飽和溶液は、フラーレンを析出させる能力に優れる。

【0117】(3-4) 添加剤

フラーレンの溶液には、第1溶媒以外の物質で、フラーレンを溶かす能力を高める添加剤を加えることもできる。かかる添加剤は、炭素材料の析出を妨げないものがよい。

【0118】(3-5) 第2溶媒

本発明にかかる第2溶媒は、フラーレンを溶解している第1溶媒とは異なる種類の溶媒系からなればよい。かかる溶媒系は、1種類の溶媒の単独、又は2種類以上の溶媒の混合溶媒で形成することができる。

【0119】かかる第2溶媒は、フラーレンの貧溶媒等からなる貧溶媒系を用いることができる。かかる貧溶媒系は、フラーレンを溶かす能力（溶解能）が小さい溶媒系である。

【0120】かかる貧溶媒としては、極性溶媒を用いることができる。かかる極性溶媒としては、アルコール系溶媒を用いることができる。

【0121】本発明にかかる第2溶媒としては、ペンタノール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、メタノール（メチルアルコール）、エタノール（エチルアルコール）、及びエチレングリコール等の多価アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコールからなるアルコール系溶媒を好適に用いることができる。

【0122】(3-6) 助剤

第2溶媒には、第2溶媒以外の物質で、炭素材料の析出を促進する助剤を添加することができる。

13

【0123】(3-7) 核形成

本発明では、第2溶媒の添加初期や炭素材料の析出時等に、フラーレンの溶液から、フラーレンを構成要素とする炭素材料の核を生成させることができる。かかる核は、フラーレン単独、フラーレンを構成要素とする炭素材料自体、第1溶媒や第2溶媒等の溶媒から由来する物質又は他の物質からなるものでよい。

【0124】また、本発明では、かかる核を、第2溶媒の添加とは別に、フラーレンの溶液に添加することができる。

【0125】本発明にかかる核は、その後、第2溶媒を添加した混合溶液を静置する等の適切な処理によって成長し、フラーレンを構成要素とする炭素材料を形成する。

【0126】(3-8) 金属線

本発明では、核生成を促進するために、金属線を用いることができる。かかる金属線としては、銅線、アルミニウム線、金線、ステンレス鋼線等からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属線を用いることができる。

【0127】(3-9) 液-液界面

本発明では、フラーレンの溶液と第2溶媒との間に液-液界面を形成し、この液-液界面を利用して、フラーレンの溶液から、フラーレンを構成要素とする炭素材料を析出させることができる。

【0128】かかる液-液界面は、第1溶媒と第2溶媒とを互いに混じり合わない種類の溶媒系で構成し、形成することができる。

【0129】また、かかる液-液界面は、第1溶媒と第2溶媒とが、永久に分離するようにして形成する必要はなく、静置の最中に混和するようにして形成しても問題はない。

【0130】特に好ましい溶媒の組合せは、例えば、第1溶媒がトルエンであり、第2溶媒がイソプロピルアルコールである組合せを挙げることができる。

【0131】本発明にかかる液-液界面は、フラーレンの溶液に第2溶媒を静かに添加する等によって形成することができる。この手法は、第1溶媒と第2溶媒とが、少なくとも一部において互いに混ざり合う種類の溶媒系で構成される場合、特に有効である。

【0132】かかる液-液界面は、第2溶媒の添加初期、炭素材料の核の生成期、炭素材料の析出期、及び炭素材料の成長期のうち、少なくとも1種の過程で形成することができる、維持することができる。

【0133】本発明では、フラーレンを溶解する第1溶媒と、この第1溶媒と密度が異なる第2溶媒を用いることができる。この場合、フラーレンの溶液と第2溶媒との間に液-液界面が形成され易い。

【0134】(3-10) 第1溶媒と第2溶媒との組合せ

かかる第1溶媒と第2溶媒の組合せとしては、第1溶媒

(8)

特開2003-1600

14

を、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ペンタン及びベンゾニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の物質からなる溶媒とし、第2溶媒を、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、メタノール、エタノール及びエチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコールからなる溶媒とすることができる。例えば、第1溶媒がトルエン（密度約 0.87 g cm^{-3} ）で、第2溶媒がイソプロピルアルコール（密度約 0.79 g cm^{-3} ）である。

10 【0135】(3-11) 析出条件

フラーレンを構成要素とする炭素材料の析出には、出発物質であるフラーレンの種類、純度又は使用量、第1溶媒又は第2溶媒の選定、第1溶媒の使用量、添加剤の選定、第2溶媒の添加量及び添加方法、助剤の選定、核の生成、核の添加、核の成長、液-液界面の形成及び維持、温度等、種々の条件を設定することができる。

【0136】フラーレンを構成要素とする炭素細線の析出は、室温（約 21°C ）で行うことができる。好ましくは、 -20°C ～ 75°C の温度、より一層好ましくは、 10°C ～ 30°C の温度で行う。

20

【0137】例えば、フラーレン C_{60} を用いる場合、フラーレンのトルエン飽和溶液 3 mL に、第2溶媒として、イソプロピルアルコールを 3 mL 添加するのが好ましい。この条件では、炭素材料の成長速度が $200 \mu\text{m/h}$ オーダーで可能となる。

【0138】本発明では、炭素材料の析出条件を好適な条件に設定することにより、炭素材料の成長速度を $10 \mu\text{m/h}$ 以上の高速にすることができる。成長速度は、好ましくは $10 \sim 400 \mu\text{m/h}$ 、更に好ましくは $200 \sim 400 \mu\text{m/h}$ とすることができる。

30

【0139】(3-12) 析出容器

本発明にかかる炭素材料は、種々の容器内で析出させることができる。かかる容器は、透明なものが好ましい。炭素材料の析出状態を確認し易いからである。なお、フラーレンの光化学反応を避けるため、析出状態を確認する時以外は、容器をアルミ箔で覆う等の遮光処理をするのが好ましい。

【0140】かかる容器は、大きさの制限は特にない。シリコン基板等にリソグラフィ技術によって作製したマイクロメートルサイズからナノメートルサイズの溝を用いてもよい。通常は、取り扱いが容易な、直径 20 mm 程度の瓶でよい。炭素材料を大量に作製するには、 100 mL 等のビーカーを用いることができる。

【0141】かかる容器は、バイアル瓶等の壺付き瓶を用いることができる。壺付き瓶は、溶媒の蒸発を防ぐことができる。また、かかる容器は、ガラス製のものが好ましい。ガラスは、種々の溶媒と概して反応し難く、安定で、耐久性に優れるからである。

【0142】(3-13) 析出する炭素材料

本発明によれば、上述した製造方法によって、第1溶媒

(9)

特開2003-1600

15

及び第2溶媒由来の物質が、フラーレンと分子間結合、イオン結合及び共有結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の結合によって結合し、フラーレンを構成要素とする炭素材料が得られる。

【0143】フラーレン同士が分子間力で結合している炭素材料は、金と同じくらいの硬さを有する。また、トルエンの単独溶媒からフラーレンを析出させて得られる炭素材料は、トルエンとフラーレンとが分子間結合している分だけ、強度が高められる。

【0144】本発明の炭素材料は、2種以上の溶媒由来の物質が、フラーレンと分子間結合や化学結合で結合するので、フラーレン同士の分子間結合及びトルエンとフラーレンとの分子間結合に加えて、更に他の溶媒由来の物質とフラーレンとの分子間結合や化学結合が加わり、より一層強度が高められる。

【0145】また、本発明では、第1溶媒や第2溶媒に、イオン結合性物質や、アルコール性OHを有する物質を用いることにより、フラーレンとこれらの物質や溶媒由来の物質とがイオン結合したり、共有結合した炭素材料を得ることができる。

【0146】本発明にかかる炭素材料は、適切な手段、例えば、ろ過、遠心分離等を用いて溶液から分離することができる。

【0147】また、かかる炭素材料は、適切な手段、例えば、粉砕機等によって、適切な大きさに粉砕し、粒度、長さ等の均質な炭素材料とすることができる。

【0148】本発明では、フラーレンを構成要素とする炭素材料を、晶癖を有する針金状の結晶（フラーレンワイヤ）として得ることができる。かかる針金状の結晶は、フラーレンを、針金状に、所定の方向に成長させて形成することができる。かかる結晶は、単結晶及び多結晶のいずれから形成されていてもよい。

【0149】（4）第4発明

本発明の第4発明は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、超音波処理を行う方法に係るものである。

【0150】かかる超音波処理は、強さ、時間等、種々の条件で行うことができる。好ましくは、1～30分間、室温が良い。

【0151】本発明者の研究によれば、超音波処理は、第1溶媒又は第2溶媒から成る液滴と、第2溶媒又は第1溶媒との間の界面の表面積が著しく増大し、液-液界面による結晶成長が促進されると考えられる。また、超音波照射による局所的な高圧力発生が核生成と結晶成長に寄与すると考えられる。

【0152】（4-1）金属触媒又は金属酸化物触媒
本発明では、結晶成長を促進するために、金属触媒又は金属酸化物触媒を用いることができる。なお、かかる触媒は前述の第3発明でも用いることができる。

【0153】金属触媒としては、銅、アルミニウム、

16

鉄、金等からなる群より選ばれた少なくとも1種の触媒を用いることができる。

【0154】金属酸化物触媒としては、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉛等からなる群より選ばれた少なくとも1種の触媒を用いることができる。

【0155】（5）本発明の有用性

本発明は、フラーレンの良溶媒による飽和溶液と貧溶媒とが作る液-液界面において、フラーレンの針状結晶と単結晶繊維（ウィスカー）とを同時に得ることを可能とする。

【0156】C₆₀フラーレンウィスカーは外径が10 μm以上では高抵抗半導体もしくは絶縁体であるが、マイクロメートルサイズ以下になると抵抗率が著しく減少して導電的性質を獲得する。導電的性質は、C₆₀分子間距離の縮小による電子波動関数の重なり増加によって説明される。アルカリ金属元素等をドーピングすることにより超伝導細線となる可能性がある。

【0157】C₆₀NW及びC₆₀ウィスカーは塑性加工が可能であり、様々な形状を付与することができる。金属と同様な熱処理と加工を施すことができる。コイル状に加工してマイクロアンテナ等に役立てることができる。C₆₀ウィスカーの全体は表面が滑らかであり、かつ、低摩擦係数を持っているので、マイクロマシン等の摺動部への応用が可能となる。C₆₀NWの先端形状は真球であり、触針式センサープローブに応用できる。

【0158】C₆₀ウィスカーは、表面を化学的に修飾可能であるので有機合成試薬としての用途がありまた、ガラス、ポリマー、セラミックス、金属との複合・結合による新規機能物質が、多数誕生し得る。C₆₀ウィスカーは優れた水素貯蔵素材となる可能性がある。また、C₆₀ウィスカーを高圧高温プレスすることによりC₆₀分子を3次元的にポリマー化させて、光学的、電気的、力学的に異方的な物性を示す材料を作製できる。

【0159】C₆₀ウィスカーをリソグラフィー等による鋳型を用いて、幾何学的に配列させることにより、新たなフォトニッククリスタル、触媒、フィールドエミッションデバイス等を作製することができる。本発明は、C₇₀等の高次フラーレンにも同様に適用できる。フラーレンウィスカーを内部鋳型もしくは外部鋳型として、物質の合成や形態の付与を可能とする。例えば、セラミックスのコロイド溶液をフラーレンウィスカーにコーティングして、化学的、熱的処理を施すことにより、フラーレンウィスカーとセラミックスの複合体を得ることができる。また、この複合体からフラーレンウィスカーを化学的、熱的方法によって除去することにより、多孔質セラミックスやセラミックスチューブを作製することができる。セラミックスの代わりに、フラーレンウィスカーと金属、ガラス、ポリマーとの複合体を作製し、フラーレンウィスカーと多孔質金属・ガラス・ポリマーとの

(10)

特開2003-1600

17

複合体を作製することができる。さらに、フラーレンウィスカーを除去することにより、フラーレンウィスカーを鋳型とした金属チューブ、ポリマーチューブ、ガラスチューブを得ることができる。以上により除去されて生じたフラーレン分子は再利用することができる。以上のように、フラーレンウィスカー全体は、応用における自由度が極めて高い。

【0160】

【実施例】本発明を、図面を参照して、実施例に基づき説明する。図1は、一例の炭素材料（フラーレンワイヤ）の製造工程を示す図面代用写真である。図2は、図1の説明図である。図3は、成長初期のフラーレンワイヤの走査電子顕微鏡（SEM）像を示す図面代用写真である。図4は、フラーレンワイヤのSEMによるエネルギー分散型X線分光分析（EDX）結果を示すグラフである。図5は、フラーレンワイヤの粉末X線回折図形（CuK α ）である。図6は、成長したフラーレンワイヤの実体顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【0161】図7はC $_{60}$ ウィスカー及びC $_{60}$ ナノウィスカーのSEM像を示す図面代用写真である。図8はC $_{60}$ ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(a)及び(b)は明視野像を、(c)は制限視野電子線回折図形を示す。図9はC $_{60}$ ナノウィスカーの破面の走査電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【0162】図10はC $_{60}$ ウィスカー及びナノウィスカーの直径と抵抗率との関係を示すグラフである。図11はC $_{60}$ ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【0163】図12(a)はC $_{60}$ ナノウィスカーの高分解能透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(b)は(a)像のフィルター逆変換FFT像を示す図面代用写真である。図13はC $_{60}$ ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(a)は先端部を、(b)は先端部の拡大像を、(c)は暗視野像を、(d)は制限視野回折像を示す。

【0164】図14は曲げ変形させたC $_{60}$ NWのSEM像を示す図面代用写真である。図15は曲げ変形させたC $_{60}$ ウィスカーのTEM像を示す図面代用写真である。

【0165】図16はヨウ素添加C $_{60}$ NWのTEM像を示す図面代用写真である。図17はヨウ素添加C $_{60}$ NWの図面代用写真であり、(a)はHRTEM像、

(b)はFFT像を示す。図18は直径5 μ mのC $_{60}$ ウィスカーのI-V曲線である。図19は2 μ m、3 μ m、5 μ mの直径のヨウ素添加C $_{60}$ ウィスカーのI-V曲線である。図20はC $_{70}$ 針状単結晶（矢印）の図面代用写真であり、(a)はSEM像であり、(b)は(a)の拡大像である。図21はC $_{70}$ NWの図面代用写真であり、(a)はSEM像、(b)はHRTEM像

18

及びFFT像を示す。図22はC $_{70}$ ナノウィスカーの図面代用写真であり、(a)はTEM明視野像であり、(b)は同じ試料の暗視野像であり、(c)は(a)と同じ試料の電子線回折図形である。

【0166】図23はC $_{70}$ ナノウィスカーの図面代用写真であり、(a)は高分解能透過電子顕微鏡と正方形で囲んだ部分の高速フーリエ変換像（FFT像）であり、

(b)は(a)の核大像であり、(c)は(a)の拡大像である。図24はC $_{70}$ ナノウィスカーのTEM像を示す図面代用写真である。図25はC $_{70}$ の図面代用写真であり、(a)はSEM像であり、(b)は矢印Aで示した部分の拡大像であり、(c)は矢印Bで示した部分の拡大像であり、CとDは種結晶と考えられる構造である。

【0167】図26は実施例6のC $_{60}$ 針状品のSEM像を示す図面代用写真であり、矢印はPZTゲルを示す。図27は実施例6のワイヤ状C $_{60}$ 結晶のSEM像を示す図面代用写真である。

【0168】図28は、C $_{60}$ 針状結晶の断面SEM像を示す図面代用写真であり、(a)は中心に比較的小さな中空部を有する針状結晶を、(b)は中心に比較的大きな中空部を有する針状結晶を示す。図29は、C $_{60}$ のTG及びDTAの熱分析結果を示すグラフであり、

(a)は元のC $_{60}$ のものを、(b)はC $_{60}$ の針状結晶のものを示す。

【0169】図30はC $_{60}$ 針状結晶のFT-IRスペクトルである。図31はC $_{60}$ ナノウィスカーのTEM（200kV）像を示す図面代用写真であり、(a)は明視野像を、(b)は制限視野電子回折図形を示す。図32はC $_{60}$ 分子の“2+2”付加環化によるC $_{60}$ ナノウィスカー重合の体心立方晶モデルを示す図である。

【0170】実施例1

ガラス製バイアル瓶（外径20mm）等の透明容器中において、C $_{60}$ のトルエン飽和溶液にイソプロピルアルコールを静かに加え、蓋をして、数時間～9時間程度静置する。

【0171】トルエン-イソプロピルアルコール界面において、C $_{60}$ を構成要素とする針状結晶の核生成が生じ、成長することによって、すなわちフラーレンワイヤが生成する。

【0172】図1は、この例のフラーレンワイヤの製造過程を写真で示すものである。図2は、図1の説明図である。図2のAは、イソプロピルアルコールを添加した直後（0時間）のバイアル瓶1の状態を示すものである。

【0173】図2のAに示すように、バイアル瓶1の下層部2がC $_{60}$ を含むトルエン溶液（密度約0.87g/cm 3 ）であり、上層部3がイソプロピルアルコール（密度約0.79g/cm 3 ）である。下層部2と上層部3との間に、界面4が形成されている。

(11)

特開2003-1600

19

20

【0174】図2のB～Dの上下に走る線は、目印のための銅線5である。図2のBは、イソプロピルアルコールを添加してから、9時間を経過した後の状態である。図1の写真では明らかでないが、図2のBに示すように、トルエン-イソプロピルアルコール界面4であった境界部分6に、フラレンワイヤ7の生成が認められる。

【0175】図2のCは24時間後のもの、図2のDは53時間後のものであり、24時間後には、成長したフラレンワイヤ8が認められ、53時間後には、フラレンワイヤの束9が明瞭に示される。

【0176】フラレンワイヤをSEMによって分析した。図3のSEM像に示すように、フラレンワイヤは針状結晶として成長していた。また、フラレンワイヤの横断面は、六角形を有し、明りょうな品癖を有していた。

【0177】フラレンワイヤをSEMによってEDX分析した。結果を図4に示す。図4に示すように、フラレンワイヤは炭素からなっていることが分かった。

【0178】実施例2

100mLビーカーを用いて、フラレンワイヤを大量に作製した以外は、実施例1と同様にした。

【0179】約2cmの長さのフラレンワイヤが、短時間で非常に多く作製できた。ビーカーの底に茶褐色の綿状物質が沈殿しているのが観察された。この綿状物質は、トルエンを用いて洗い流すことにより、容易にフラレンワイヤから分離することができた。

【0180】生成物のほとんどは、実施例1と同様のフラレンワイヤであった。綿状物質は、詳細には検討していないが、SEM観察したところ、フラレンが繊維状になって堆積してできていることが分かった。綿状物質の正体の詳細な解明は、今後の解析に委ねる。

【0181】フラレンワイヤを粉碎し、粉末状のものをX線によって分析した。図5に示すように、フラレンワイヤは、C₆₀で指数付けできる単結晶であることが分かった。格子定数が純粋なC₆₀よりも少し大きくなっているため、少量の他の物質（溶媒やC₇₀等由来のもの）を含有していると考えられた。

【0182】純粋なC₆₀の格子定数は、面心立方晶でa=1.412nmである。一方、本実施例のフラレンワイヤの格子定数は、面心立方晶で指数付けすることが可能であるが、a=1.422±0.003nmとなった。格子定数は、純粋なC₆₀のものと比べて、0.01nmほど膨張していた。

【0183】これらの結果から、フラレンワイヤがC₆₀分子から構成されていること、結晶格子は面心立方晶であって、元のC₆₀分子とほぼ同一の格子を持つことが明らかになった。

【0184】C₆₀分子は大きな分子間隙を持っているので、溶媒成分や、原料のC₆₀に元々含まれていたC

70等のハイパーフラレンがそれらの間に規則的に入り込んで、C₆₀+X（X：溶媒分子やハイパーフラレン等）のような物質になっていることが示唆された。詳細な裏付け等は、熱分析や高分解能透過電子顕微鏡観察等の構造解析に委ねる。

【0185】成長したフラレンワイヤを実体顕微鏡で観察した。図6に示すように、フラレンワイヤは、約200μmの径、約10mmの長さを有していた。

【0186】上述したように、本発明のフラレンワイヤは、数ミリメートル～センチメートルオーダーに成長する。したがって、従来の成長速度4μm h⁻¹をはるかに凌ぐ、200μm h⁻¹オーダーの成長速度が可能であった。

【0187】実施例3

図7～13に電子顕微鏡写真等を示すフラレンウィスカーを作製する。本実施例では、実施例2の綿状物質がフラレンナノウィスカーであることを示す。

【0188】フラレンとしてC₆₀を用いる。室温

（約21℃）にて、100mLビーカーにC₆₀のトルエン飽和溶液50mLを入れ、さらに、イソプロピルアルコールを静かに注ぎ込んで、C₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの界面を形成させる。

【0189】イソプロピルアルコールの添加直後から、C₆₀のウィスカー及びC₆₀のナノウィスカー（C₆₀NW）が生成する。C₆₀ウィスカー及びナノウィスカーの走査電子顕微鏡（SEM）写真を図7に示す。図7のサブミクロンサイズの直径を持つ針状結晶がC₆₀NWである。

【0190】図8（a）の透過電子顕微鏡（TEM）写真に示すように、C₆₀NWの直径は約200nmである。図8（c）の制限視野回折図形（SAEDP）から明かなように、C₆₀NWは単結晶であることが証明される。また、図8（b）の拡大図で消衰線が連続して観察されるように、明視野像の上でも明かな単結晶である。

【0191】C₆₀NWは成長軸が立方晶表記で[110]cである。また、C₆₀NWの[110]c成長軸に沿って、C₆₀分子間距離が、FCC構造のC₆₀分子結晶に比べて1～4%縮小していることが判明する。この結果は、C₆₀分子がファンデルワールス結合によらない化学結合を生じて成長軸方向にポリマー化していることを示している。図9の走査電子顕微鏡写真に示すように、C₆₀NWの破面は密な構造を持っていることが分かる。

【0192】フラレンウィスカーの合成に用いる溶媒としては、トルエンのようにフラレンの良溶媒である溶媒と、イソプロピルアルコールのようにフラレンの貧溶媒である溶媒の組み合わせのうちで、液-液界面を形成し得る溶媒の組み合わせであれば、いかなる組み合わせの溶媒を用いても良い。

(12)

特開2003-1600

21

【0193】種々の直径の C_{60} 針状結晶について、直径と抵抗率との関係を調べる。図10に示すように、 C_{60} ウィスカーの直径が $100\mu m$ 以上の大きさではほとんど絶縁体であるが、 C_{60} ウィスカーの直径が減少すると、抵抗率が劇的に減少し導電的性質を示す。さらに、 C_{60} ウィスカーの径が 100 ナノメートルオーダー以下の C_{60} NWの場合は、 $1\Omega cm$ オーダー以下の小さな抵抗率を示すことが期待される。

【0194】図11の透過電子顕微鏡写真に示すように、同じ電子線照射量に対して、直径が小さな C_{60} NW(矢印1)は照射損傷が観察されないが、矢印2と3で示すように直径が大きくなると電子線照射によって破壊される。これは、細い C_{60} NWが電気を流す性質があるために、サンプル表面が帯電せず、照射損傷が生じなかったためと考えられる。

【0195】 C_{60} NWの高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像を図12に示す。図12(a)は画像処理前のHRTEM像、図12(b)はフィルター処理した高速フーリエ変換後のHRTEM像である。図12

(b)に、高密度の刃状転位が導入されていることから分かるように、(002)面の面欠陥が多数存在している。これは、成長軸に平行な(002)面が積層不整を生じていることを示している。

【0196】多数の(002)積層欠陥は、(002)面が低エネルギー界面となっていることを示すものである。 C_{60} NWの表面が(002)低エネルギー面によって覆われることは、成長軸が[110]軸であることと矛盾しない。

【0197】このように、格子転位が導入されていることは、 C_{60} NWが塑性変形できることを意味し、 C_{60} NWを塑性加工してコイル状など様々な形状を付与できることを意味する。

【0198】 C_{60} NWは大気中においても約 $450^\circ C$ まで分解しないので、転位が容易に動く温度まで上昇させて C_{60} NWを塑性加工することも可能となる。また、 C_{60} NWを高温で塑性加工して急冷して、転位など格子欠陥の固定による硬度の上昇が期待できる。

【0199】図13に C_{60} NWの先端の透過電顕像を示す。 C_{60} NWの先端は、ほとんど真球であるので、低摩擦係数の滑らかな先端を持った触針式プローブとして使うことができる。

【0200】以上のように、 C_{60} NWは、極めて有望な導電性炭素がポリマー単結晶細線である。また、 C_{60} NWのみならず、 C_{60} のウィスカー全体は C_{60} NWと同様の塑性加工を施すことができ、滑らかな表面を持っている。

【0201】実施例4

図14及び15に示すようにして、 C_{60} ナノウィスカーの曲げ変形を調べる。液-液界面析出法によって作製した C_{60} のウィスカーは、薄板を積層させた構造にな

22

っていると考えられ、しなやかに変形することが期待される。この例では、曲げ変形させた C_{60} ウィスカーの構造を調べることを目的とする。

【0202】飽和 C_{60} トルエン溶液にイソプロピルアルコールを静かに注いで界面を形成させる液-液界面析出法によって C_{60} のウィスカーを作製する。これを、TEMのグリッドにおいて曲げ変形の後、固定する。

【0203】結果として、図14に示すように、直径 $530nm$ の C_{60} ナノウィスカー(C_{60} NW)は曲率半径 $29\mu m$ で曲げ変形が可能である。また、図15に示すように、強い曲げ変形によって C_{60} ウィスカーが破断することなく、細い C_{60} NWに分かれる。

【0204】実施例5

図16~20に示すようにして、 C_{60} 及び C_{70} ナノウィスカーの液相合成について調べる。以前、 C_{60} のトルエン溶液を添加したチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)ゾルの中にサブミクロンサイズの直径を有する C_{60} のウィスカー(C_{60} ナノウィスカー、 C_{60} NW)が生成していることを見出している(K. Miyazawa et al., J. Am. Ceram. Soc., 84[12] (2001) 30371)。

【0205】さらに、 C_{60} のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールとの液-液界面を作る方法(液-液界面析出法)によって、 C_{60} NWが作製できることを見出している(K. Miyazawa et al., J. Mater. Res., 17[1] (2002))。

【0206】今回は、液-液界面析出法により C_{60} NWにヨウ素をドーピングすること、及び C_{70} ウィスカーの作製を試みる。

【0207】ヨウ素の添加は、 C_{60} のトルエン溶液に、ヨウ素のイソプロピルアルコール溶液を加えることにより行う。また、 C_{70} のナノウィスカーを、 C_{70} のトルエン溶液とイソプロピルアルコールを加えることによって作製する。

【0208】結果として、図16に示すように、直径 $790nm$ 、長さ $100\mu m$ 以上のヨウ素ドーピング C_{60} NW(I- C_{60} NW)が得られる。

【0209】図17のI- C_{60} NWのHRTEM像に示すように、I- C_{60} NWは異なった面間隔($0.87nm$ と $1.16nm$)を有する(002)面の交互積層構造となっており、ウィスカーの成長軸は C_{60} の最密充填方向である。

【0210】図18及び19に、直径 $5\mu m$ の C_{60} ウィスカー及び、直径 $2\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $5\mu m$ のヨウ素添加 C_{60} ウィスカーのI-V曲線を示す。 C_{60} ウィスカーが直線的なI-V特性を示しているのに対し、ヨウ素添加 C_{60} ウィスカーのI-V特性は非線形である。このことは、添加したヨウ素が担体を生じること示唆する。

【0211】濃厚溶液からの C_{70}

C_{70} 粉末を乳鉢で粉砕し、トルエンに30分間の超音波

23

照射により溶解させ、 0.001mol/L の C_{70} 飽和トルエン溶液を得た。この飽和溶液の5 mLを10 mLのガラス瓶に分取して、イソプロピルアルコールを5 mL静かに加えて、 C_{70} 飽和トルエン溶液-イソプロピルアルコールの液-液界面を形成した。このガラス瓶を約21℃の室温にて1日静置して沈殿物を得た。図20 (a) と (b) に90 μm 以上の長さを有する C_{70} 針状単結晶、すなわち、単結晶 C_{70} ウイスカーの走査電顕像 (SEM像) を示す。この例では、 C_{70} 針状結晶の他に微細な C_{70} 由来の結晶性析出物が生じている。得られた C_{70} 針状結晶は、25本のサンプルについて測定したところ、平均直径 $1096 \pm 292\text{nm}$ であった。表1に C_{70} 針状単結晶の格子面間隔を示す

【0212】

【表1】TEM観察による C_{70} 針状単結晶の格子面間隔

Miller指数 (hkl)	d hkl (nm)
(111)	0.965 ± 0.049
(002)	0.896 ± 0.079
(220)	0.577 ± 0.025

ここで、(220)面の面間隔 (d_{220} , 0.577nm) は、それに相当する純粋な面心立方晶 (fcc) の C_{70} 結晶 (格子定数 $a = 1.4974\text{nm}$) の面間隔 (d_{220} , 0.5294nm) に近い。 C_{70} 針状単結晶の成長軸は例外なく C_{70} 分子の最密充填方向である $\langle 110 \rangle$ 方向に平行であった。

【0213】希釈溶液からの C_{70}

C_{70} 粉末を乳鉢で粉碎し、トルエンに30分間の超音波照射により溶解させ、 0.001mol/L の C_{70} 飽和トルエン溶液を得た。この飽和溶液を2倍に希釈して、この希釈液を10 mLのガラス瓶に5 mL分取した。この分取したガラス瓶にイソプロピルアルコールを静かに加えて C_{70} トルエン溶液-イソプロピルアルコールの液-液界面を形成した。この液-液界面を形成したガラス瓶を、約21℃の室温に7日間静置して、 C_{70} の針状結晶を得た。

【0214】図21 (a) のように、 C_{70} のナノウイスカー (C_{70}NW) の作製に成功できる。図21 (b) のHRTEM像から、 C_{70}NW の成長軸は C_{70} 分子の最密充填方向となっていることが分かる。

【0215】図22 (a) に、サブミクロンサイズの直径を持つ単結晶 C_{70} 針状結晶 (C_{70} ナノウイスカー、 C_{70}NW) のTEM像を示す。図22 (a) と (b) の太い矢印で示した消衰縞が連続していることから明らかなように、 C_{70} の単結晶であることがわかる。図22 (c) の電子線回折図形は、 C_{70} ナノウイスカーの成長軸が $\langle 110 \rangle$ であることがわかる。

【0216】図23に、 C_{70} ナノウイスカーの高分解能透過電子顕微鏡像 (HRTEM像) を示す。図23

(a) の矢印で示した場所にステップが形成されているが、ステップの高さは1nm程度であり、極めて平滑な

(13)

特開2003-1600

24

表面を持っていることが分かる。図23 (b) は、 C_{70} 分子の分子間距離が、成長軸方向に1.02nmであることを示している。図23 (c) の矢印に示すように、 C_{70}NW の成長軸が、 C_{70} 分子の最密充填方向であることが明らかである。

【0217】図24のTEM像に示すように、 C_{70}NW は薄板が積層してできていることが分かる。また、消衰縞が、矢印ではさんだ場所で途切れていることは、 C_{70}NW は薄板が積層してできた構造であることを裏付けている。

【0218】図25の C_{70} ナノウイスカーのSEM写真の (c) は、CとDの種結晶と考えられる構造から C_{70} ナノウイスカーが成長していることを示している。これらの種結晶と考えられる構造は、作製時における液-液界面から析出した C_{70} 結晶であると考えられる。 C_{60} の針状結晶の場合も、液-液界面で C_{60} の種結晶となる核が発生して、その核を起点として C_{60} の針状結晶が成長すると考えられる。

【0219】実施例6

PZT- C_{60} ゾル中に形成される針状及びワイヤ状 C_{60} 結晶の構造について調べる。ゾル・ゲル法によるPZT薄膜の作製において、 C_{60} のトルエン溶液を添加したチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) のゾルを用いるとペロブスカイト相が400℃という低温において発達することが明らかになっている。さらに、 C_{60} 添加PZTゾル調製の研究を進めていたところ、 C_{60} の針状及びワイヤ状結晶が沈殿物として生成したので、それらの構造について報告する。

【0220】酢酸鉛3水和物、チタントライイソプロポキシド、ジルコニウムテトラ n プロポキシドのイソプロピルアルコール溶液 (0.4MのPZTゾル) 3 mLに C_{60} のトルエン飽和溶液2 mLを加えて超音波等により攪拌した。

【0221】生じた褐色の沈殿物を、TEM用マイクログリッドに固定して、SEM及びTEM (200 kV, 1250 kV) により観察する。

【0222】結果として、明瞭な晶界面を有する C_{60} の針状結晶 (図26) と、 C_{60} のワイヤ状の結晶 (図27) が観察される。TEM観察により、ワイヤ状 C_{60} 結晶は、例外なく $\langle 110 \rangle$ 軸を成長方向とする C_{60} の単結晶 (C_{60} ナノウイスカー) であることが判明する。また、HRTEM (1250 kV) 解析により、 C_{60} のポリマー化が示唆される。図26ではPZTゲル (矢印) が C_{60} 結晶に付着している様子が観察される。

【0223】実施例7

液-液界面析出法における金属線の影響について調べる。チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) のゾルと C_{60} のトルエン溶液とを超音波混合すると C_{60} のナノウイスカーおよび針状品が生成することが明らかになった。

25

【0224】この例の目的は、C₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコール（IP）の界面において、C₆₀の針状品とナノウィスカーが生成したので、これらの構造等について調べることである。

【0225】この例では、9mLのバイアル瓶中にC₆₀のトルエン飽和溶液3mLを注ぎ込み、さらに、IP 3mLを静かに注ぎ込んで、C₆₀トルエン飽和溶液－IPの液界面を形成し、静置してC₆₀の針状品を成長させる。バイアル瓶の中には核生成を促進させるための銅の細線を置く。

【0226】結果として、銅線と上記の液－液界面との交点付近でC₆₀結晶が析出する。C₆₀結晶は、マイクロメートル程度の直径と10mm程度の長さを持つ針状品と、サブミクロンサイズの直径と100μm以上の長さを持つ針状品から成る。

【0227】後者のC₆₀針状品はTEM観察によって単結晶（C₆₀ナノウィスカー）であることが判明する。C₆₀ナノウィスカーの成長方向は、例外なくC₆₀結晶の最密充填方向の<110>であった。

【0228】実施例8

この例では、中空部を有するフラーレンの針状結晶について調べる。液－液界面析出法は、2液の界面で過飽和状態を作り出し結晶を析出させる方法であり、溶質の濃度、温度、溶液の体積比など、結晶析出に影響する多数の因子を持つ複雑なプロセスである。タンパク質について多くの無重力実験やシミュレーションなどの研究が行われている。

【0229】本例では、C₆₀トルエン飽和溶液・イソプロピルアルコール（IP）を用い、液－液界面を作製し、中空のC₆₀針状結晶と褐色のワイヤー状C₆₀（C₆₀ウィスカー）の2種類の結晶を析出させる。

【0230】この例では、得られるC₆₀針状結晶についてその基礎的な性質を測定し、結果を報告する。

【0231】100mLビーカーにC₆₀のトルエン飽和溶液30mLを注ぎ込み、更に、イソプロピルアルコール（IP）30mLを混和しないように静かに注ぎ込んで、液－液界面を作成し、室温で静置してC₆₀の針状結晶をSEM、粉末XRD、TG、DTA（昇温速度10℃/分、大気中）、FT-IRにより解析する。

【0232】結果として、C₆₀のトルエン飽和溶液－IPの液界面では、C₆₀の針状結晶が高速に成長することを見出せる。C₆₀針状結晶は太さ数十μm～数百μm、長さが数mm～1mmで、明瞭な晶界面を示しており、図28に示すような中空の構造を持つことが観察される。

【0233】粉末X線回折パターンでは、立方晶C₆₀を示すが、格子定数の精密測定の結果、 $a = 1.4255 \pm 0.0033$ nmとなり、元のC₆₀の $a = 1.4175 \pm 0.0014$ nmと比較してわずかな膨張が見

(14)

26

特開2003-1600

られる。

【0234】また、図29に示すように、TG-DTAの結果は、溶媒の蒸発などによる吸熱ピークの確認はできない。C₆₀の分解開始温度が試料により異なっているので、結晶内に様々な結晶状態が含まれていることが示唆される。

【0235】また、この結晶は絶縁体であることが分かる。TEM観察において電子線を照射したところ損傷が生じる。

10 【0236】実施例9

中空部を有するフラーレンの針状結晶について調べる。C₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロパノールの液－液界面において、C₆₀の針状結晶が高速に成長する。

【0237】これは、2液の界面でC₆₀の過飽和状態が作り出されることによると考えられる。

【0238】針状結晶には、2種類が存在し、一方は黒色で直径が数十～数百μm、長さが数mm～1cmであり、中空である。他方は、褐色で直径が数百nm、長さが数十μm以上の単結晶である。

20 【0239】C₆₀針状結晶は明瞭な晶界面を示しており、六角形の断面をもつものが観察される。中空の針状C₆₀結晶のX線回折パターンは立方晶C₆₀を示す。

【0240】さらに、銅線を2液の界面に設置したところ、銅線がC₆₀結晶の析出によりめっきされる。繊維強化複合材料、電界放射や超伝導等、様々な魅力のある物性をもつナノマテリアルとしての応用が期待される。

【0241】実施例10

C₆₀針状結晶の構造上の特徴を透過電子顕微鏡（TEM）、X線回折（XRD）及びフーリエ変換赤外分光（FT-IR）により調べる。3質量%のC₆₀（99.5%、MER Corp., Tucson, AZ所在）粉末のトルエン溶液を調製し、ガラスボトル（9mL）に注ぎ、次いでイソプロピルアルコールをボトルに緩徐に添加し、液－液界面を形成する。上層はイソプロピルアルコールであり、下層はC₆₀のトルエン溶液である。

【0242】ボトルに蓋をしてアルミホイルで蓋をし、室温（RT、約21℃）で静置し、C₆₀が成長した針状結晶を沈澱させる。また、100mLのビーカーを用いて大量のC₆₀針状結晶を得る。

40 【0243】試料の構造分析を、FT-IR、XRD、及びTEM、JEM-1250（1250kV）により行う。試料の前処理等は通常の方法で行い、必要に応じて内部標準を用いる。

【0244】図30に示すように、針状結晶のFT-IRは、元のC₆₀の吸収ピークを示し、針状結晶はC₆₀の分子からなることが分かる。トルエン及びイソプロピルアルコールの吸収ピークは確認されない。

【0245】また、図30から、556、604、725、1073、及び1636 cm⁻¹の新しいピークが

27

観察される。これらのピークは、C₆₀の約50%のO + 約50%のTポリマーのものに近似する。ここで、“O”は、斜方晶系相を示し、“T”は正方晶系相を示す。C₆₀分子の間に化学結合が形成されていることが示唆される。

【0246】針状結晶は、図31に示すTEM像から、約8nmの厚さの薄いスラブ像が成長軸と平行に並んでいることが分かる。

【0247】C₆₀分子のより一層小さな内部クラスター距離（分子間距離）及びC₆₀ナノウィスカーの<100>成長軸から、図32に示すような、C₆₀ナノウィスカーについての“2+2”付加環化モデルが想定される。

【0248】C₆₀ナノウィスカーの重合機構は次のように考えられる。C₆₀分子は極めて狭いトルエン/イソプロピルアルコール界面の空間に閉じ込められ、C₆₀分子の過飽和空間で著しい高圧を受ける。この圧力がGPaの程度に達して、C₆₀分子が“2+2”付加環化*

*C₆₀結晶の面間隔d_{hkl}(nm)の比較(cは立方晶相、tは正方晶相)

ミラー指数	高分解能透過電顕のFFT像から求めた値	純C ₆₀ 結晶のX線回折による値	C ₆₀ 針状結晶のX線回折による値
(111)c, (101)t	0.809±0.013	0.8175	0.8175±0.0030
(002)c, (002)t	0.738±0.031		
(220)c, (200)t	0.481±0.003	0.5006	0.5006±0.0018

【0253】

【発明の効果】本発明の炭素細線は、フラーレンを構成要素とし、滑らかな表面を有するフラーレンの針状結晶体であって、従来になく全く新しい炭素細線であるので、表面粗さの点において、従来の金属細線等の問題点が解消し、低摩擦係数である点において、マイクロマシン等の摺動部への応用が可能となる。

【0254】また、本発明の炭素細線の製造方法によれば、所定の第1溶媒と異なる第2溶媒とを用いる液-液界面析出法により、フラーレンの溶液からフラーレンを構成要素とする炭素細線を容易に、かつ、10~400μm/hの速い成長速度で作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フラーレンワイヤの製造工程を示す図面代用写真である。

【図2】 図1の説明図である。

【図3】 成長初期のフラーレンワイヤのSEM像を示す図面代用写真である。

【図4】 フラーレンワイヤのSEM-EDX分析結果を示すグラフである。

【図5】 フラーレンワイヤの粉末X線回折図形である。

【図6】 成長したフラーレンワイヤの実体顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図7】 C₆₀ウィスカー及びC₆₀ナノウィスカー

(15)

28

特開2003-1600

*化により2次元重合する。

【0249】表2に、高分解能透過電顕像の高速フーリエ変換像(FFT像)から求めたC₆₀ナノウィスカーの格子面間隔、X線回折法によって求めた純C₆₀結晶の格子面間隔、及び、X線回折法によって求めたC₆₀針状結晶の格子面間隔を示す。

【0250】C₆₀ナノウィスカーの(220)面の面間隔が、純C₆₀結晶に比べて小さいことが分かる。これは、C₆₀ナノウィスカーにおいて、C₆₀分子間距離が純C₆₀結晶に比べて縮んでいることを示す。

【0251】しかるに、C₆₀ナノウィスカーよりも太い直径を有するC₆₀針状結晶の(220)面間隔は純C₆₀結晶と同じであることが分かる。以上の結果は、C₆₀針状結晶の直径が小さいと、C₆₀分子間距離が小さくなり、そのためC₆₀分子が成長軸方向に強い力で結合すると考えられる。

【0252】

【表2】

(矢印)のSEM像を示す図面代用写真である。

【図8】 C₆₀ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(a)及び(b)は明視野像を、(c)は制限視野電子線回折図形を示す。

【図9】 C₆₀ナノウィスカーの破面の走査電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図10】 C₆₀ウィスカー及びナノウィスカーの直径と抵抗率との関係を示すグラフである。

【図11】 C₆₀ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図12】 (a)はC₆₀ナノウィスカーの高分解能透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(b)は(a)像のフィルター逆変換FFT像を示す図面代用写真である。

【図13】 C₆₀ナノウィスカーの透過電子顕微鏡像を示す図面代用写真であり、(a)は先端部を、(b)は先端部の拡大像を、(c)は暗視野像を、(d)は制限視野回折像を示す。

【図14】 曲げ変形させたC₆₀NWのSEM像を示す図面代用写真である。

【図15】 曲げ変形させたC₆₀ウィスカーのTEM像を示す図面代用写真である。

【図16】 ヨウ素添加C₆₀NWのTEM像を示す図面代用写真である。

【図17】 ヨウ素添加C₆₀NWの図面代用写真であ

29

り、(a)はHRTEM像、(b)はFFT像を示す。

【図18】 直径5 μm のC₆₀ウィスカーのI-V曲線である。

【図19】 2 μm , 3 μm , 5 μm の直径のヨウ素添加C₆₀ウィスカーのI-V曲線である。

【図20】 C₇₀針状単結晶(矢印)の図面代用写真であり、(a)はSEM像であり、(b)は(a)の拡大像である。

【図21】 C₇₀NWの図面代用写真であり、(a)はSEM像、(b)はHRTEM像及びFFT像を示す。

【図22】 C₇₀ナノウィスカーの図面代用写真であり、(a)はTEM明視野像であり、(b)は同じ試料の暗視野像であり、(c)は(a)と同じ試料の電子線回折図形である。

【図23】 C₇₀ナノウィスカーの図面代用写真であり、(a)は高分解能透過電顕像と正方形で囲んだ部分の高速フーリエ変換像(FFT像)であり、(b)は(a)の核大像であり、(c)は(a)の拡大像である。

【図24】 C₇₀ナノウィスカーのTEM像である。

【図25】 C₇₀の(a)図面代用写真であり、はSEM像であり、(b)は矢印Aで示した部分の拡大像であり、(c)は矢印Bで示した部分の拡大像であり、CとDは種結晶と考えられる構造である。

【図26】 C₆₀針状品のSEM像を示す図面代用写真であり、矢印はPZTゲルを示す。

(16)

特開2003-1600

30

【図27】 ワイヤ状C₆₀結晶のSEM像を示す図面代用写真である。

【図28】 C₆₀針状結晶の断面SEM像を示す図面代用写真であり、(a)は中心に比較的小さな中空部を有する針状結晶を、(b)は中心に比較的大きな中空部を有する針状結晶を示す。

【図29】 C₆₀のTG及びDTAの熱分析結果を示すグラフであり、(a)は元のC₆₀のものを、(b)はC₆₀の針状結晶のものを示す。

10 【図30】 C₆₀針状結晶のFT-IRスペクトルである。

【図31】 C₆₀ナノウィスカーのTEM(200 kV)像を示す図面代用写真であり、(a)は明視野像を、(b)は制限視野電子回折図形を示す。

【図32】 C₆₀分子の“2+2”付加環化によるC₆₀ナノウィスカー重合の体心立方晶モデルを示す図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | バイアル瓶 |
| 20 | 2 下層部 |
| | 3 上層部 |
| | 4 液-液界面 |
| | 5 銅線 |
| | 6 境界部分 |
| | 7, 8 フラレンワイヤ |
| | 9 束 |

【図1】



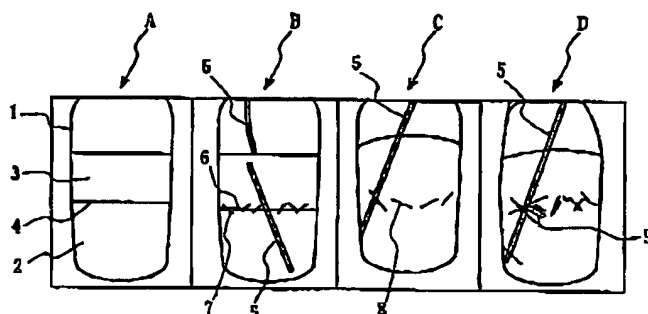
【図16】



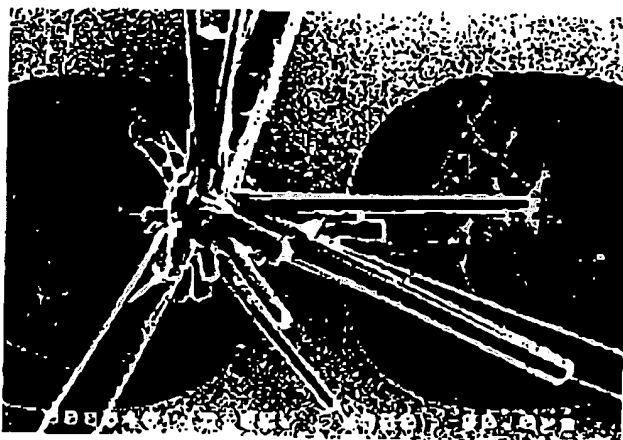
(17)

特開2003-1600

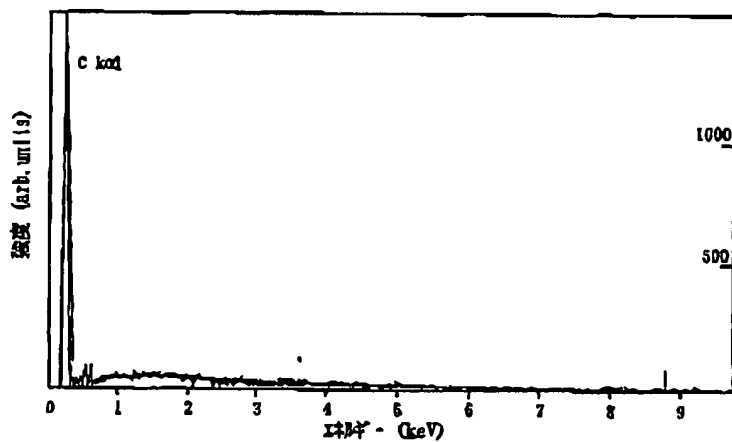
【図2】



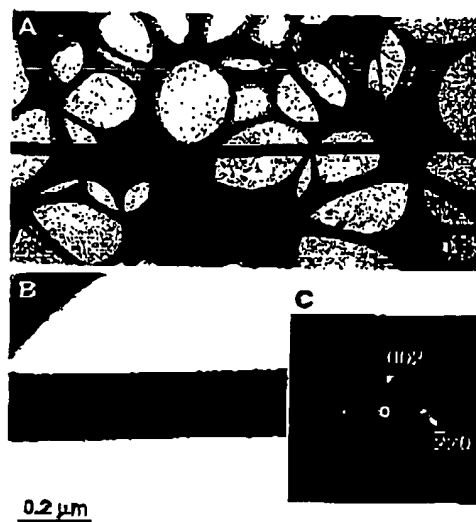
【図3】



【図4】



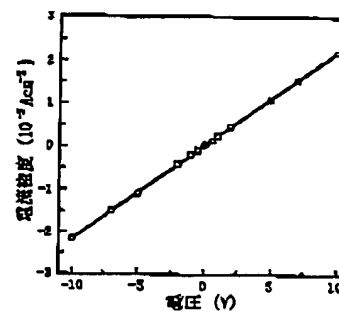
【図8】



【図9】



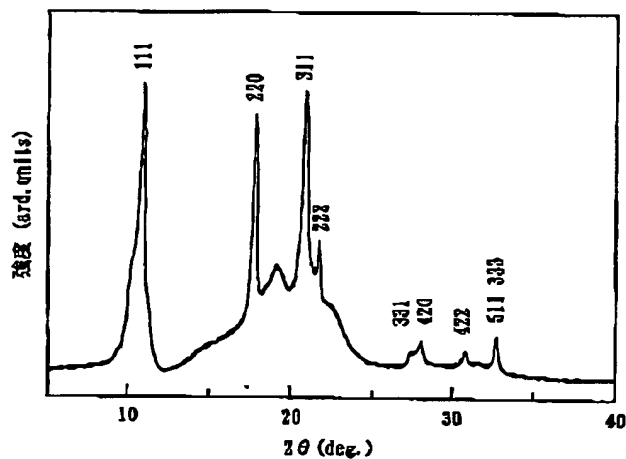
【図18】



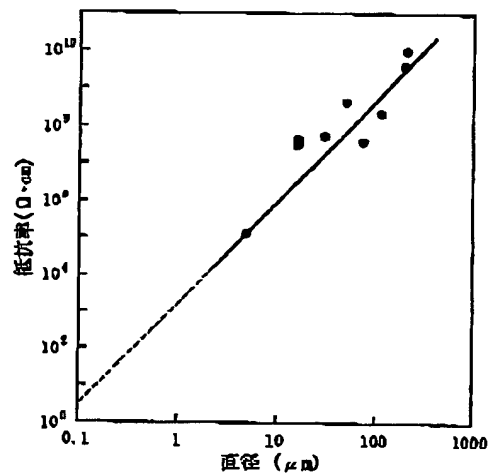
(18)

特開2003-1600

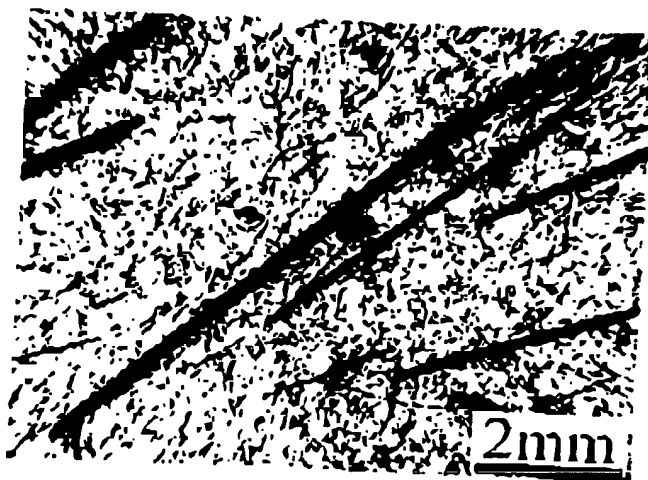
【図5】



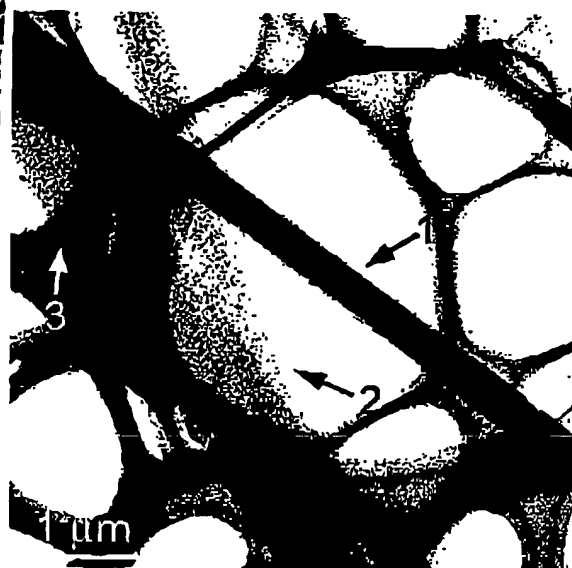
【図10】



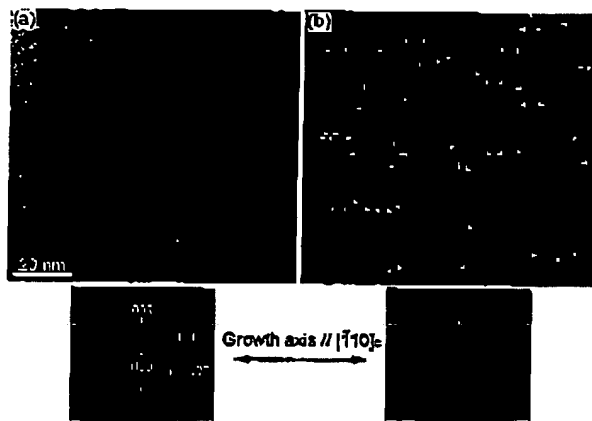
【図6】



【図11】



【図12】



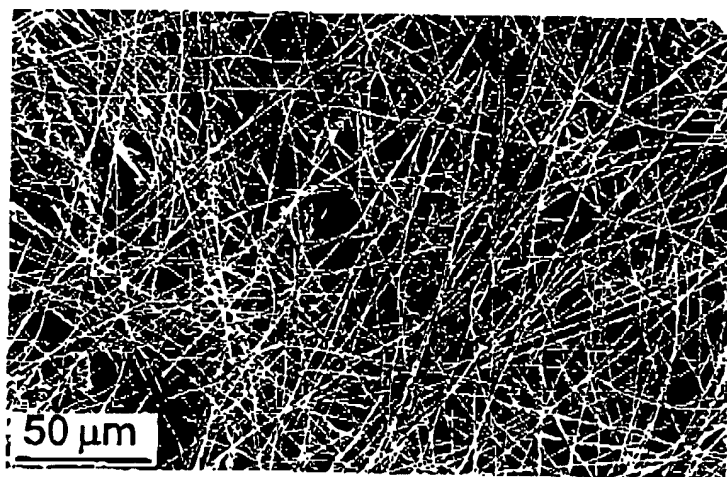
【図15】



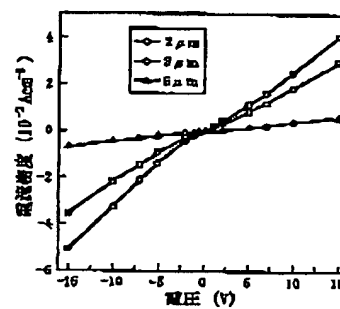
(19)

特開2003-1600

【図7】

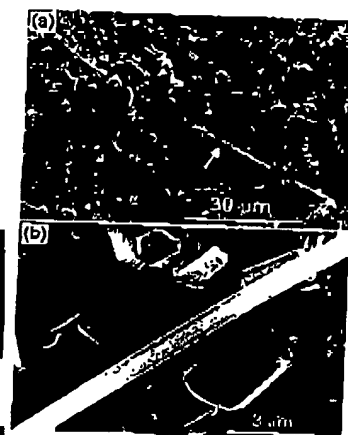
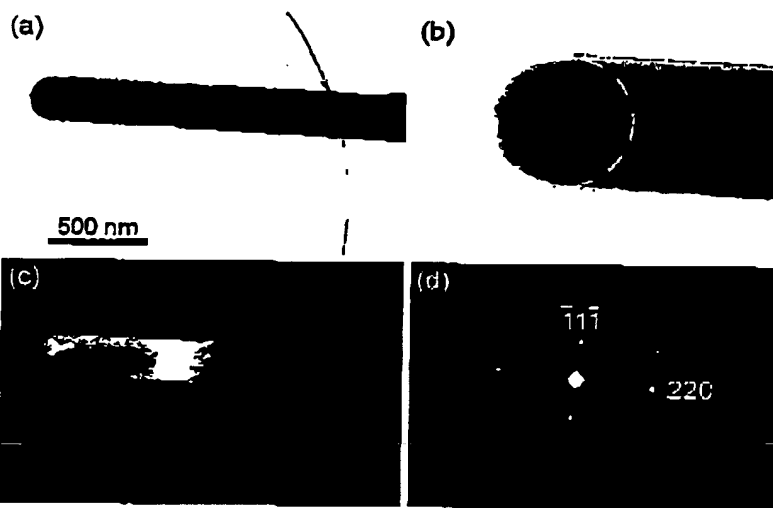


【図19】



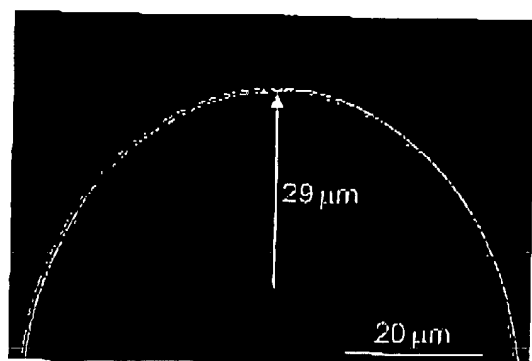
【図20】

【図13】



【図28】

【図14】



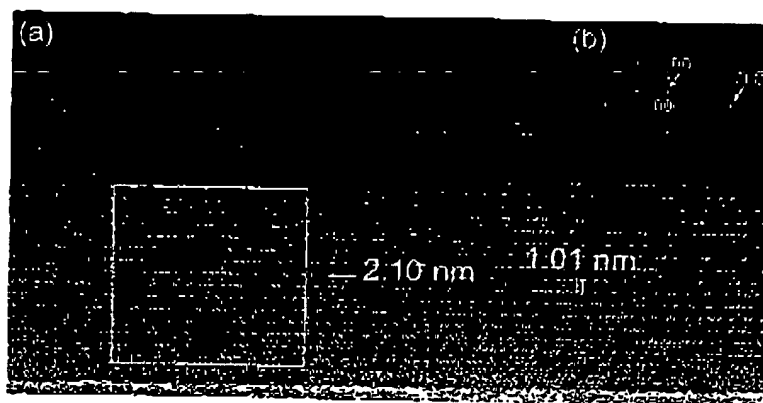
【図24】



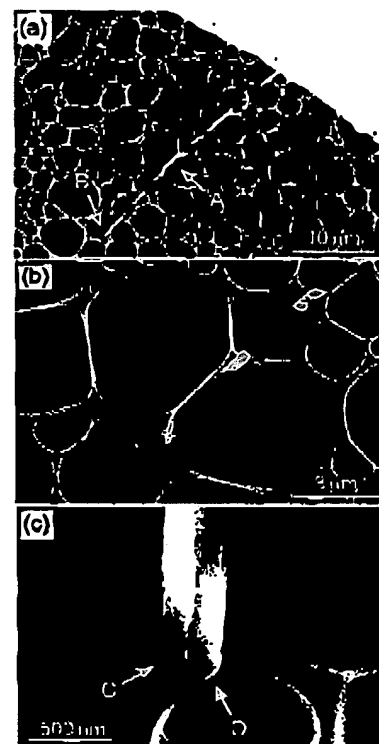
(20)

特開2003-1600

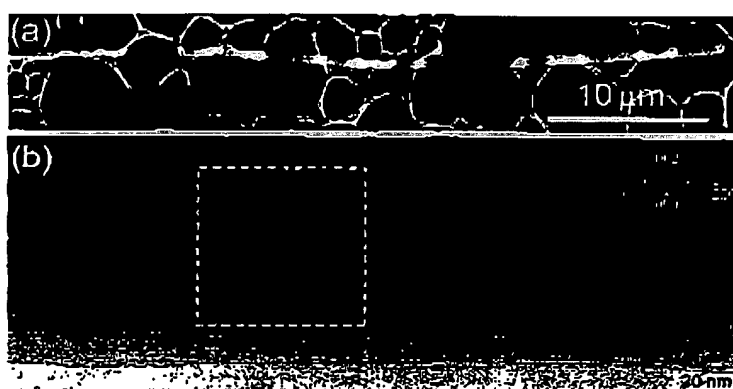
【図17】



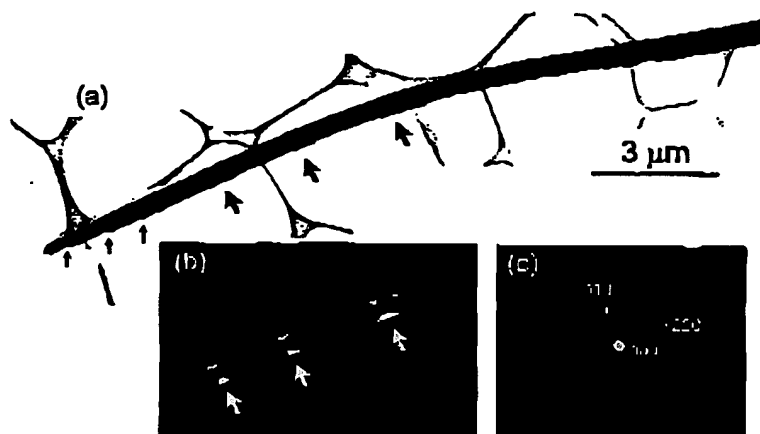
【図25】



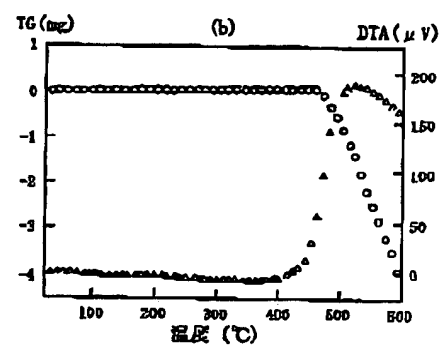
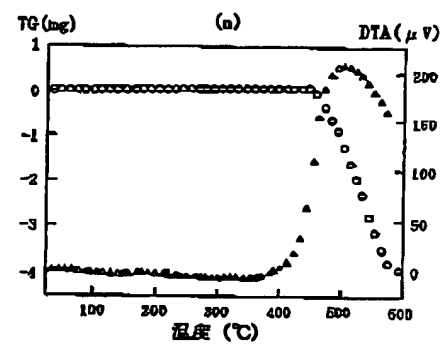
【図21】



【図22】



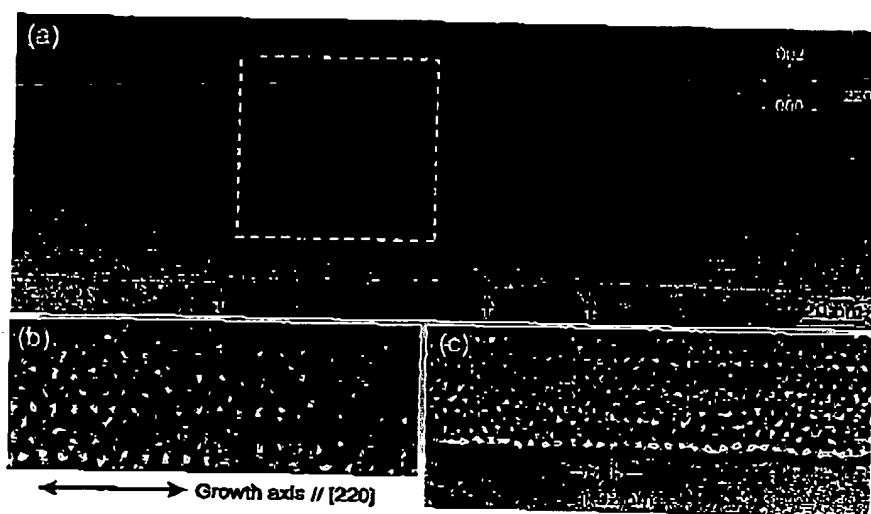
【図29】



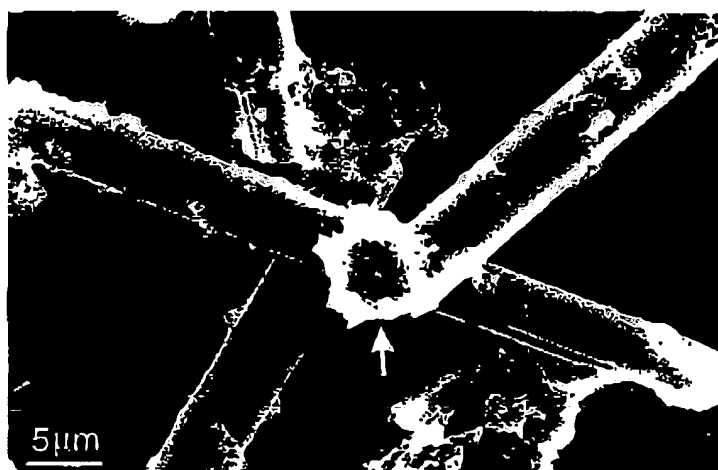
(21)

特開2003-1600

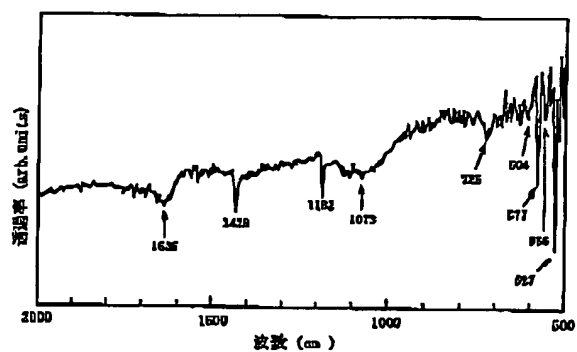
【図23】



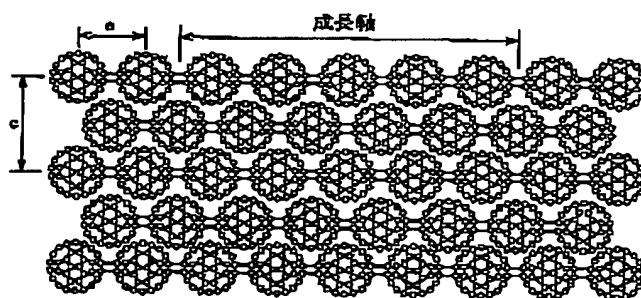
【図26】



【図30】



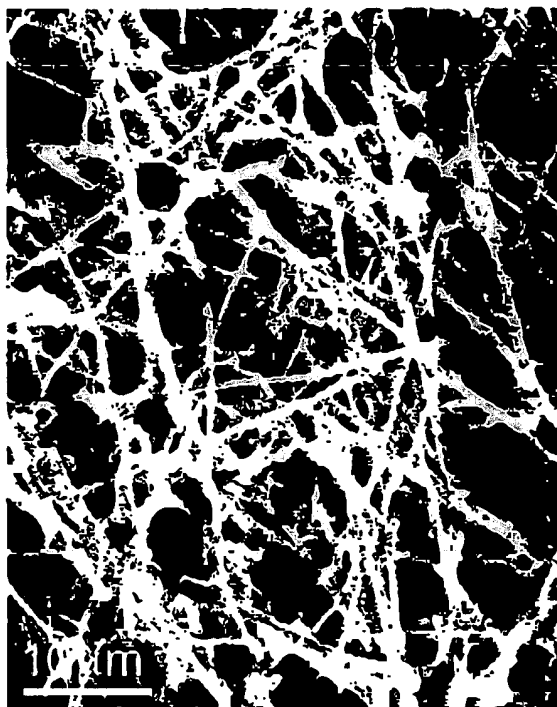
【図32】



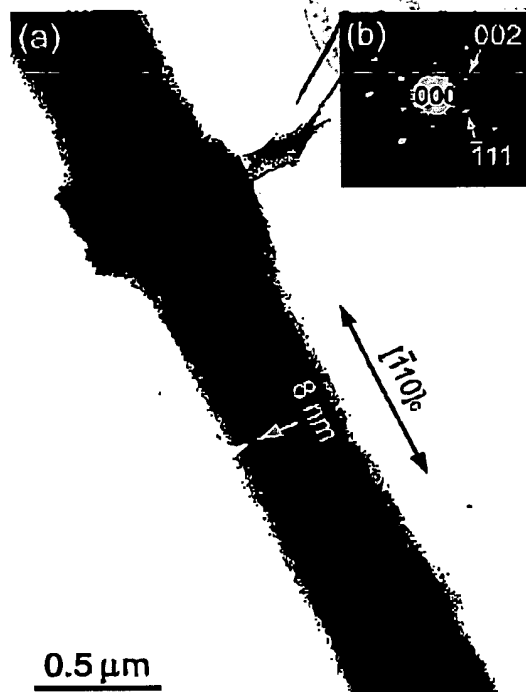
(22)

特開2003-1600

【図27】



【図31】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.